

5/9/2 (Item 1 from file: 347) DIALOG(R)File 347:JAPIO (c) 2007 JPO & JAPIO. All-rts. reserv.
06033331 **Image available**

**LITHIUM-NICKEL COMPLEX OXIDE AND ITS PRODUCTION, AND ACTIVE
SUBSTANCE OF CATHOD FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY**

Pub. No.: 10-316431 [JP 10316431 A]

Published: December 02, 1998 (19981202)

Inventor: MATSUBARA YUKIO

UEDA MASAMI

Applicant: FUJI CHEM IND CO LTD [417595] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)

Application No.: 09-139343 [JP 97139343]

Filed: May 14, 1997 (19970514)

International Class: [6] C01G-051/00; C01G-053/00; H01M-004/02; H01M-004/04; H01M-004/58;
H01M-010/40

JAPIO Class: 13.2 (INORGANIC CHEMISTRY -- Inorganic Compounds); 42.9 (ELECTRONICS --
Other)

JAPIO Keyword: R059 (MACHINERY -- Freeze Drying); R115 (X-RAY APPLICATIONS)

ABSTRACT

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a high-purity complex oxide in which each component completely forms a solid solution with $\text{LiNiO}(\text{sub } 2)$ and the cycle characteristics in discharge and charge are improved by adding a lithium compound to a basic metal salt synthesized in the presence of non-oxidizing atmosphere and/or a reducing agent in a water medium, spray-drying or freeze-drying the mixture and baking the mixture under an oxidation atmosphere.

SOLUTION: This complex oxide is represented by formula I (M is Al, Fe, Mn or B; $0.01 \leq (x) \leq 0.5$; $(x) = (x(\text{sub } 1)) + (x(\text{sub } 2))$; $0.01 \leq (x(\text{sub } 1)) < 0.5$; $0 \leq (x(\text{sub } 2)) < 0.3$; $0.9 \leq (y) \leq 1.3$). This method for synthesizing the complex oxide comprises adding a lithium compound corresponding to Li atom molar number shown by (y) to a basic metal salt represented by formula II (M is Al, Fe or Mn; $A(\text{sup } n-1)$ is a n-valent anion; $0.03 < Z < 0.3$; (m) is a positive number) in water medium, adding a boron compound corresponding to atomic number of boron only when boron is included in formula I and subjecting the mixture to spray drying or freeze drying and baking the complex under an oxidizing atmosphere at a temperature of 600-900 deg.C.

JAPIO (Dialog® File 347): (c) 2007 JPO & JAPIO. All rights reserved.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-316431

(43)公開日 平成10年(1998)12月2日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	F I	
C 0 1 G 51/00		C 0 1 G 51/00	A
53/00		53/00	A
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	C
4/04		4/04	A
4/58		4/58	

審査請求 未請求 請求項の数9 F D (全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平9-139343	(71)出願人	390011877 富士化学工業株式会社 富山県中新川郡上市町横法音寺55番地
(22)出願日	平成9年(1997)5月14日	(72)発明者	松原 行雄 富山県中新川郡上市町横法音寺55番地 富士化学工業株式会社内
		(72)発明者	上田 正実 富山県中新川郡上市町横法音寺55番地 富士化学工業株式会社内

(54)【発明の名称】 リチウムニッケル複合酸化物及びその製造方法並びにリチウム二次電池用正極活物質

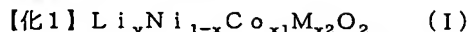
(57)【要約】

【課題】 高純度、すなわち完全に各成分が LiNiO_2 固溶し、充放電におけるサイクル特性を改善したリチウムニッケル複合酸化物及びその製造方法並びにリチウム二次電池用正極活物質、さらには、貯蔵安定性（充電時の耐熱構造安定性）をA1及び／又はBの固溶でさらに改善したリチウム二次電池用正極活物質及びその製造方法を提供する。

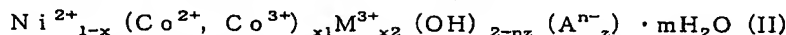
【解決手段】 一般式、 $\text{Li}_y\text{Ni}_{1-x}\text{Co}_{x1}\text{M}_{x2}\text{O}_2$ (I) (式中、MはAl、Fe、Mn、B群から選ばれる少なくとも1種以上を示し、xは $0.01 \leq x \leq 0.5$ であり $x = x_1 + x_2$ 、 x_1 は $0.01 \leq x_1 < 0.5$ 、 x_2 は $0 \leq x_2 < 0.3$ 、yは $0.9 \leq y \leq 1.3$ を示す)で示される複合酸化物の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式

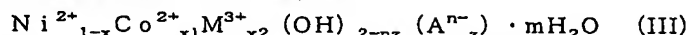


(式中、MはAl、Fe、Mn、B群から選ばれる少なくとも1種以上を示し、xは $0.01 \leq x \leq 0.5$ であ



(式中、MはAl、Fe、Mn群から選ばれる少なくとも1種以上を示し、 A^{n-} はn価のアニオンを示し、Zは $0.03 < Z < 0.3$ 、mは正数を示す)で示される塩基性金属塩にyで示すLi原子モル数に相当する量のリチウム化合物を水媒体中で添加し、次に上記一般式

(I)において硼素を含ませる場合には硼素の原子数に相当する硼素化合物を添加し、又硼素を含ませない場合にはそのまま、噴霧乾燥又は凍結乾燥し、次いで酸化雰



で示される塩基性金属塩を用いることを特徴とする請求項1記載のリチウムニッケル複合酸化物の製造方法。

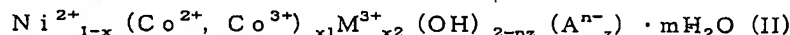
【請求項3】 還元剤がアスコルビン酸、亜硫酸及びチオ硫酸又はそれらの塩類、並びに水素化硼素ナトリウムから選ばれる請求項1～請求項2記載のリチウムニッケル複合酸化物の製造方法。

【請求項4】 還元剤の添加量が最終反応濃度2%以下である請求項1～請求項3記載のリチウムニッケル複合酸化物の製造方法。

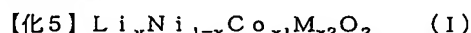
【請求項5】 酸化雰囲気下で約 $600^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ で焼成する前に、非酸化雰囲気下で約 $300 \sim 500^\circ\text{C}$ 予備焼成することを特徴とする請求項1～請求項4記載のリチウムニッケル複合酸化物の製造方法。

【請求項6】 請求項1の一般式(I)において、MがAl、B群から選ばれる少なくとも1種以上であり、 x_1 が $0.01 \leq x_1 < 0.5$ 、 x_2 が $0 \leq x_2 < 0.3$ の範囲にあることを特徴とする請求項1記載の複合酸化物を含有するリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項7】 請求項1の一般式(I)において、Mが



(式中、MはAl、Fe、Mn群から選ばれる少なくとも1種以上を示し、 A^{n-} はn価のアニオンを示す)で示される塩基性金属塩にyで示すLi原子モル数に相当する量のリチウム化合物を水媒体中で添加し、次に一般式(I)において硼素を含ませる場合には硼素の原子数に相当する硼素化合物を添加し、又硼素を含ませない場合にはそのまま、噴霧乾燥又は凍結乾燥し、次いで酸化雰囲気下で約 $600^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ で焼成することにより得られる下記式



(式中、MはAl、Fe、Mn、B群から選ばれる少なくとも1種以上を示し、xは $0.01 \leq x \leq 0.5$ であり $x = x_1 + x_2$ 、 x_1 は $0 \leq x_1 < 0.5$ 、 x_2 は $0 \leq x_2 < 0.3$ 、yは $0.9 \leq y \leq 1.3$ を示す)で示されるリチウムニッケル複合酸化物を含有するリチウム二次電

り $x = x_1 + x_2$ 、 x_1 は $0.01 \leq x_1 < 0.5$ 、 x_2 は $0 \leq x_2 < 0.3$ 、yは $0.9 \leq y \leq 1.3$ を示す)で示される複合酸化物の製造方法において、非酸化雰囲気下及び/又は還元剤の存在下で合成された一般式

【化2】

雰囲気下で約 $600^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ で焼成することを特徴とするリチウムニッケル複合酸化物の製造方法。

【請求項2】 水媒質中Ni、Co及びAl、Fe、Mn群から選ばれる少なくとも1種以上の水溶性金属塩と水溶性アルカリ塩類とを、非酸化雰囲気下及び/又は還元剤の存在下で反応させることにより得られる一般式

【化3】

Al及びBで示され、 x_1 が $0.01 \leq x_1 < 0.5$ 、 x_2 が $0 \leq x_2 < 0.3$ の範囲にあることを特徴とする請求項1記載の複合酸化物を含有するリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項8】 上記一般式(II)、一般式(III)で示される塩基性金属塩を用いることを特徴とする、水媒質中Ni、Co及びAl、Fe、Mn群から選ばれる少なくとも1種以上の水溶性金属塩と水溶性アルカリ塩類とを、還元剤の存在下、それぞれ定量ポンプで連続的にオーバーフロー付き反応槽に供給し、攪拌下にpH8以上で反応させ、オーバーフローした反応物スラリーをシクナーに導き、シクナーで濃縮されたスラリーを種として、連続的に反応槽に戻すことにより得られる嵩密度が約2以上の請求項1記載のリチウムニッケル複合酸化物の製造方法。

【請求項9】 非酸化雰囲気下及び/又は還元剤の存在下で合成された一般式

【化4】

池用正極活物質。

【発明の詳細な説明】

【0001】

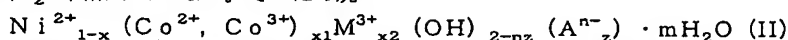
【発明の属する技術分野】 本発明は、リチウムニッケル複合酸化物及びその製造方法並びにリチウム二次電池用正極活物質への利用に関するものである。

【0002】

【従来技術】 近年、小型電子機器の小型化、携帯化に伴い、ニッケル/カドミ電池、ニッケル水素電池に代わり、軽量で高エネルギー密度を有するリチウム二次電池の需要が高まっている。このリチウム二次電池の正極活物質としては、リチウムイオンをインターカレート、デインターカレートすることができる層状化合物である LiNiO_2 、 LiCoO_2 が知られている。その中でも LiNiO_2 は、 LiCoO_2 より高電気容量であるため期

待されている。ところが、この LiNiO_2 は、充放電におけるサイクル特性に問題があり、この LiNiO_2 のサイクル特性を改良するために、 Ni の一部を他の成分(Co 、 Mn 、 Al 、 Fe 、 Ti 、 V など)で置き換え安定化する試みが多数行われている。従来の上記 LiNiO_2 の合成方法は、 Li 成分(LiOH 、 Li_2CO_3 、 LiNO_3 など)と Ni 成分(水酸化物、炭酸化物、酸化物など)と他の成分(水酸化物、炭酸化物、酸化物など)とを乾式で混合した後、焼成する製法であったが、この方法では上記成分が Ni に完全に固溶したものが得られない。又、固溶率を向上させるためには、より高温を必要とし、その結果、焼成中に Li が揮散したり、 NiO の副生が生じて純度低下を招くことがあった。従って、このような従来法では高純度、且つ完全に各成分が LiNiO_2 に固溶したものを得ることが難しく、そのため LiNiO_2 の特徴である高電気容量を維持しながら、欠点であるサイクル特性の悪さを克服するまでには到っていない。

【0003】本発明者らは、 LiNiO_2 の Ni の一部を他の成分で置き換え完全固溶させるために、水酸化 Ni 成分に他の成分を固溶させた塩基性金属塩を合成し、 Li を水媒体中で添加後、噴霧乾燥し、焼成することにより容易に各成分が LiNiO_2 に完全固溶したものを得ることができることを提案してきた。このような他の成分で Ni の一部を置換したものの中で Co を用いたものは LiNiO_2 のサイクル特性の大幅な改善は見られたが、まだ十分でなかった。本発明者らがさらに原因を追求した結果、焼成前の乾燥物中の Co の一部が2価から3価へと酸化を受けており、しかも、 $\text{Co}^{3+}(\text{OH})_3$ の殆どは $\text{Ni}(\text{OH})_2$ に固溶していない。そのため焼



【0009】(式中、 M は Al 、 Fe 、 Mn 群から選ばれる少なくとも1種以上を示し、 A^{n-} は n 価のアニオンを示し、 z は $0.03 < z < 0.3$ 、 m は正数を示す)で示される塩基性金属塩に y で示す Li 原子モル数に相当する量のリチウム化合物を水媒体中で添加し、次に上記一般式(I)において硼素を含ませる場合には硼素の原子数に相当する硼素化合物を添加し、又硼素を含ませない場合にはそのまま、噴霧乾燥又は凍結乾燥し、次いで酸化雰囲気下で約 $600^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ で焼成することを特徴とするリチウムニッケル複合酸化物の製造方法である。又、酸化雰囲気下で約 $600^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$ で焼成する前に、非酸化雰囲気下で約 $300 \sim 500^\circ\text{C}$ 予備焼成することを特徴とするリチウムニッケル複合酸化物の製造方法である。

【0010】本発明のポイントは各成分が $\text{Ni}(\text{OH})_2$ に固溶した塩基性金属塩を水媒体中で合成する際に、 Co の酸化を完全に抑えるため、非酸化雰囲気及び/又は還元剤を共存させて反応させること、さらには水溶性リチウム化合物あるいは硼素化合物を水媒体中で添加し、

成品のX線回折では捕らえれないが Co^{3+} に酸化を受けた Co の大部分が LiNiO_2 に完全固溶せず、それが原因で、サイクル特性の改善が不十分であり、電気容量も期待値より低くなっていると考えられた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、高純度、すなわち完全に各成分が LiNiO_2 固溶し、充放電におけるサイクル特性を改善したリチウムニッケル複合酸化物及びその製造方法並びにリチウム二次電池用正極活物質を提供することを目的とする。さらには、貯蔵安定性(充電時の耐熱構造安定性)を Al 及び/又は B の固溶でさらに改善したリチウム二次電池用正極活物質及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0005】

【課題を解決する手段】本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、本発明の製造方法により得られるリチウムニッケル複合酸化物が有用であることを見出した。すなわち、本発明は一般式

【0006】



【0007】(式中、 M は Al 、 Fe 、 Mn 、 B 群から選ばれる少なくとも1種以上を示し、 x は $0.01 \leq x \leq 0.5$ であり $x = x_1 + x_2$ 、 x_1 は $0.01 \leq x_1 < 0.5$ 、 x_2 は $0 \leq x_2 < 0.3$ 、 y は $0.9 \leq y \leq 1.3$ を示す)で示される複合酸化物の製造方法において、非酸化雰囲気下及び/又は還元剤の存在下で合成された一般式

【0008】

【化7】

噴霧乾燥又は凍結乾燥することにより、 Co が Co^{3+} に酸化を受けていない前駆体を得て、焼成で容易に各成分が LiNiO_2 に完全固溶したリチウムニッケル複合酸化物を得ることであり、及び二次電池の充放電試験で LiNiO_2 の欠点であるサイクル特性が十分に改善されたリチウム二次電池用正極活物質が得られたことである。

【0011】本発明に用いる還元剤としては、アスコルビン酸、亜硫酸及びチオ硫酸又はそれらの塩類、並びに水素化硼素ナトリウムがあげられる。還元剤は反応中に共存させることから水溶性の還元剤が好適であり、例えば無機系還元剤としては亜硫酸、チオ硫酸又はそれらの塩類、又は水素化硼素ナトリウムなど、有機系還元剤としてはアスコルビン酸又はその塩などがあげられる。無機系還元剤は合成した塩基性金属塩に少量でも残存すると焼成後も不純物として残存することがあって不都合なこともあるが、有機系還元剤は塩基性金属塩に少量残存しても、以後の焼成過程で揮散してしまうので特に好適である。

【0012】還元剤の使用量は、反応濃度の約2%以下であれば良いが、好適には反応に必要な最小量を使用するのが良い。なお、塩基性金属塩の合成は非酸化雰囲気下、例えば窒素下のみで合成してもCoの酸化を抑えることは可能であるが、さらに少量の還元剤を共存させればより完全に酸化を抑制し、各成分がNi(OH)₂に固溶した塩基性金属塩が得られる。

【0013】本発明の製造方法に用いる塩基性金属塩の合成法は、水溶性金属塩と水溶性アルカリを用いてpHを約8以上に保って合成されるが、アルカリ水溶液に金属塩水溶液を滴下、又は金属塩水溶液にアルカリ水溶液の滴下のいずれの方法でも良い。さらには、金属塩水溶液とアルカリ水溶液を同時に滴下する連続反応方法でも沈殿物が得られ、この沈殿物を濾過、水洗浄により目的とする塩基性金属塩が得られる。

【0014】高容量の正極を構成するには、嵩密度の高い複合酸化物が必要であり、この嵩密度の高い複合酸化物を得るには、高い嵩密度を持つ塩基性金属塩が必要となる。この高嵩密度を持つ塩基性金属塩の合成法としては、例えば、金属塩水溶液とアルカリ水溶液とを、還元剤の存在下、それぞれ定量ポンプで連続的にオーバーフロー付き反応槽に供給し、攪拌下にpH8以上で反応させ、オーバーフローした反応物スラリーをシックナーに導き、シックナーで濃縮されたスラリーを種として、連続的に反応槽に戻すことにより嵩密度が約2以上の塩基性金属塩を得ることができる。

【0015】水溶性金属塩としては、Ni、Co、Al、Fe及びMnなどの金属塩があげられ、好適にはアニオンがNO₃、SO₄、Cl、Br、CH₃COOなどで示される塩類から選択することでき、より好適には反応性の面からはNO₃、SO₄の塩が望ましい。水溶性金属塩の使用量は、目的とする組成になるようにモル比を調整して各成分の水溶性金属塩を混合することにより調製できる。

【0016】水溶性アルカリとしては、アルカリ金属類の水酸化物、炭酸塩、重炭酸塩、又はアンモニウムの炭酸塩、重炭酸塩などがあげられる。好適には反応性の面からNaOH、Na₂CO₃が望ましい。

【0024】で示される塩基性金属塩を用いる方法をあげることができる。又、この複合酸化物を有効成分として含有するリチウム二次電池用正極活物質は、その電池特性においてLiNiO₂の欠点であるサイクル特性を十分に改善した正極活物質となった。さらに、Al及び/又はBを固溶させることにより貯蔵安定性をLiNiO₂の特徴である高電気容量を損なうことなく改善できるようになった。

【0025】以下、実施例で本発明をより詳細に説明する。

【0026】

【0017】本発明に用いる塩基性金属塩は、水溶性金属塩と水溶性アルカリの組み合わせにより各種得られるが、一般式(I I)、(I I I)のAⁿ⁻としてはNO₃⁻又はCO₃²⁻の塩基性金属塩の組み合わせが以後の焼成反応において揮発性である面から望ましい。

【0018】塩基性金属塩に添加する水溶性リチウム化合物としては、LiOH、LiNO₃、Li₂CO₃などがあげられる。本発明においてはこれらの1種以上を使用することもできる。硼素化合物としては、硼酸、四硼酸リチウムなどがあげられる。

【0019】本発明の製造方法において、上記化合物の好適な組み合わせとして、リチウム化合物としてはLiOH、硼素化合物としては硼酸を使用する例が、収率、反応性、資源の有効利用及び酸化過程の効果などの観点から、又、電池特性の観点から特に好適である。

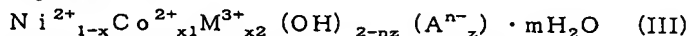
【0020】本発明のリチウムニッケル複合酸化物の製造方法において、酸化雰囲気下で約600℃～900℃で焼成する前に、非酸化雰囲気下で約300～500℃の温度範囲で予備焼成することが好ましい。この予備焼成により、より確実にCoがLiNiO₂に固溶し、最終焼成品の電池特性の良いものが得られる。

【0021】酸化雰囲気下での焼成は、例えば酸素あるいは空気流通下で行えば良い。焼成温度は600～900℃であるが、好適には約700～約800℃であり、焼成時間は通常10～45時間である。焼成温度は、一般式(I)の複合酸化物の結晶の大きさに応じて選択することができる。

【0022】本発明のリチウムニッケル複合酸化物は、各成分がLiNiO₂に完全に固溶したものであり、特にCo²⁺の酸化を完全に抑制した場合には、最も望ましいものが得られ、その好適な製法としては、水媒質中Ni、Co及びAl、Fe、Mn群から選ばれる少なくとも1種以上の水溶性金属塩と水溶性アルカリ塩類とを、非酸化雰囲気下及び/又は還元剤の存在下で反応させることにより得られる一般式

【0023】

【化8】



【実施例】

実施例1

密閉反応容器に4.0mol/l濃度の水酸化ナトリウム溶液420mlを入れ窒素ガスを充填させる。Ni:Co:Alのモル比が8:1:1となるように2.0mol/l濃度の硝酸ニッケル、硝酸コバルト及び硝酸アルミニウムの水溶液を混合し、この混合水溶液400mlを窒素ガス流しながら室温下30分かけて滴下する。得られた反応液を窒素雰囲気下濾過、水洗後、水に懸濁させることによりNi_{0.8}Co_{0.1}Al_{0.1}の塩基性スラリーを得た。このスラリー中の(Ni+Co+Al)

に対し原子比が $Li / (Ni + Co + Al) = 1.05$ に相当する量の 3mol/l 水酸化リチウム水溶液を前記スラリーに添加させた後、窒素充填させたクローズドシステム噴霧乾燥機により噴霧乾燥を行った。得られた噴霧乾燥品をアルミナ製ボートに入れ管状炉（山田電気製TF-630型）にて窒素流通下 350°C で1時間予備焼成後、酸素流通下 725°C で15時間焼成した。焼成物の化学組成は、 $Li_{1.03}Ni_{0.799}Co_{0.103}Al_{0.097}O_2$ であった。

【0027】実施例2

密閉反応容器に 4.0mol/l 濃度の水酸化ナトリウム溶液 420ml を入れ窒素ガスを充填させる。 $Ni : Co : Al : Fe$ のモル比が $8 : 1 : 0.5 : 0.5$ となるように 2.0mol/l 濃度の硝酸ニッケル、硝酸コバルト、硝酸アルミニウム及び硝酸鉄の水溶液を混合し、この混合水溶液 400ml を窒素ガス流しながら室温下30分かけて滴下する。得られた反応液を窒素雰囲気下濾過、水洗後、水に懸濁させることにより $Ni_{0.8}Co_{0.1}Al_{0.05}Fe_{0.05}$ の塩基性塩スラリーを得た。このスラリー中の $(Ni + Co + Al + Fe)$ に対し原子比が $Li / (Ni + Co + Al + Fe) = 1.05$ に相当する量の 3mol/l 水酸化リチウム水溶液を前記スラリーに添加させた後、窒素充填させたクローズドシステム噴霧乾燥機により噴霧乾燥を行った。得られた噴霧乾燥品をアルミナ製ボートに入れ管状炉（山田電気製TF-630型）にて窒素流通下 350°C で1時間予備焼成後、酸素流通下 725°C で15時間焼成した。焼成物の化学組成は、 $Li_{1.04}Ni_{0.799}Co_{0.101}Al_{0.048}Fe_{0.053}O_2$ であった。

【0028】実施例3

密閉反応容器にアスコルビン酸 8.4g を溶解させた 4.0mol/l 濃度の水酸化ナトリウム溶液 420ml を入れ窒素ガスを充填させる。 $Ni : Co : Al$ のモル比が $8 : 1 : 1$ となるように 2.0mol/l 濃度の硝酸ニッケルと硝酸コバルトと硝酸アルミニウムの水溶液を混合し、この混合水溶液 400ml にアスコルビン酸 8g を溶解させた後、窒素ガスを流しながら室温下30分かけて滴下する。得られた反応液を窒素雰囲気下濾過、水洗後、水に懸濁させることにより $Ni_{0.8}Co_{0.1}Al_{0.1}$ の塩基性塩スラリーを得た。このスラリー中の $(Ni + Co + Al)$ に対し原子比が $Li / (Ni + Co + Al) = 1.05$ に相当する量の 3mol/l 水酸化リチウム水溶液を用意し、前記スラリーに添加させた後、窒素充填させたクローズドシステム噴霧乾燥機により噴霧乾燥を行った。得られた噴霧乾燥品をアルミナ製ボートに入れ管状炉（山田電気製TF-630型）にて窒素流通下 450°C で1時間予備焼成後、酸素流通下 725°C で45時間焼成した。焼成物の化学組成は、 $Li_{1.03}Ni_{0.802}Co_{0.103}Al_{0.094}O_2$ であった。

【0029】実施例4

実施例3で得られた $Ni_{0.8}Co_{0.1}Al_{0.1}$ の塩基性塩スラリーに、スラリー中の $(Ni + Co + Al)$ に対し原子比で硼素が $98 : 2$ になるように硼酸を添加し、さらに原子比が $Li / (Ni + Co + Al + B) = 1.05$ に相当する量の 3mol/l 水酸化リチウム水溶液を添加させた後、窒素充填させたクローズドシステム噴霧乾燥機により噴霧乾燥を行った。得られた噴霧乾燥品をアルミナ製ボートに入れ管状炉（山田電気製TF-630型）にて窒素流通下 450°C で1時間予備焼成後、酸素流通下 725°C で45時間焼成した。焼成物の化学組成は、 $Li_{1.04}Ni_{0.785}Co_{0.101}Al_{0.094}B_{0.020}O_2$ であった。

【0030】実施例5

実施例3で用いたアスコルビン酸の代わりに Na_2SO_3 を用いて同様に行い、噴霧乾燥品を得た。得られた噴霧乾燥品をアルミナ製ボートに入れ管状炉（山田電気製TF-630型）にて窒素流通下 350°C で1時間予備焼成後、酸素流通下 725°C で15時間焼成した。焼成物の化学組成は、 $Li_{1.01}Ni_{0.806}Co_{0.102}Al_{0.093}O_2$ であった。

【0031】実施例6

$Ni : Co : Al$ のモル比が $8 : 1 : 1$ となるように 2.0mol/l 濃度の硫酸ニッケル、硫酸コバルト及び硫酸アルミニウムの水溶液を混合し、この混合水溶液と 2.0mol/l 濃度の炭酸ナトリウム水溶液を反応 $pH 8.5$ となるように同時添加を行い、室温下、滞留時間20分で連続反応をおこなった。得られた反応液を濾過、水洗後、水に懸濁させることにより $Ni_{0.8}Co_{0.1}Al_{0.1}$ の塩基性塩スラリーを得た。このスラリー中の $(Ni + Co + Al)$ に対し原子比が $Li / (Ni + Co + Al) = 1.05$ に相当する量の 3mol/l 水酸化リチウム水溶液を前記スラリーに添加させた後、噴霧乾燥機により噴霧乾燥を行った。得られた噴霧乾燥品をアルミナ製ボートに入れ管状炉（山田電気製TF-630型）にて窒素流通下 450°C で1時間予備焼成後、酸素流通下 750°C で15時間焼成した。焼成物の化学組成は、 $Li_{1.03}Ni_{0.803}Co_{0.100}Al_{0.097}O_2$ であった。

【0032】実施例7

実施例6で得られた $Ni_{0.8}Co_{0.1}Al_{0.1}$ の塩基性塩スラリーに、スラリー中の $(Ni + Co + Al)$ に対し原子比で硼素が $98 : 2$ になるように硼酸を添加し、さらに原子比が $Li / (Ni + Co + Al + B) = 1.05$ に相当する量の 3mol/l 水酸化リチウム水溶液を添加させた後、噴霧乾燥機により噴霧乾燥を行った。得られた噴霧乾燥品をアルミナ製ボートに入れ管状炉（山田電気製TF-630型）にて窒素流通下 450°C で1時間予備焼成後、酸素流通下 775°C で15時間焼成した。焼成物の化学組成は、 $Li_{1.04}Ni_{0.786}Co_{0.098}Al_{0.096}B_{0.020}O_2$ であった。

【0033】実施例8

Ni:Co:Alのモル比が8:1:1となるように2.0mol/l濃度の硫酸ニッケル、硫酸コバルト及び硫酸アルミニウムの水溶液を混合し、この混合水溶液にアスコルビン酸を1%なるように加える。2.0mol/l濃度の炭酸ナトリウム水溶液にアスコルビン酸を1%なるように溶解し、硫酸混合水溶液と反応pH8.5となるように同時添加を行い、室温下、滞留時間20分で連続反応をおこなった。得られた反応液を濾過、水洗後、水に懸濁させることにより $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.1}$ の塩基性塩スラリーを得た。このスラリー中の(Ni+Co+Al)に対し原子比が $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Al})=1.05$ に相当する量の3mol/l水酸化リチウム水溶液を前記スラリーに添加させた後、噴霧乾燥機により噴霧乾燥を行った。得られた噴霧乾燥品をアルミナ製ポートに入れ管状炉(山田電気製TF-630型)にて窒素流通下450℃で1時間予備焼成後、酸素流通下775℃で15時間焼成した。焼成物の化学組成は、 $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.804}\text{Co}_{0.099}\text{Al}_{0.097}\text{O}_2$ であった。

【0034】実施例9

Ni:Co:Alのモル比が8:1:1となるように2.0mol/l濃度の硝酸ニッケル、硝酸コバルト及び硝酸アルミニウムの水溶液を混合し、この混合水溶液にアスコルビン酸を2%なるように加える。4.0mol/l濃度の水酸化ナトリウム水溶液にアスコルビン酸を2%なるように溶解し、硝酸混合水溶液と反応pH8.5となるように同時添加を行い、室温下、滞留時間20分で連続反応をおこなった。得られた反応液を濾過、水洗後、水に懸濁させることにより $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.1}$ の塩基性塩スラリーを得た。このスラリー中の(Ni+Co+Al)に対し原子比が $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Al})=1.05$ に相当する量の3mol/l水酸化リチウム水溶液を前記スラリーに添加させた後、噴霧乾燥機により噴霧乾燥を行った。得られた噴霧乾燥品をアルミナ製ポートに入れ管状炉(山田電気製TF-630型)にて窒素流通下450℃で1時間予備焼成後、酸素流通下750℃で15時間焼成した。焼成物の化学組成は、 $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.799}\text{Co}_{0.100}\text{Al}_{0.101}\text{O}_2$ であった。

【0035】実施例10

実施例9で得られた $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.1}$ の塩基性塩スラリーに、スラリー中の(Ni+Co+Al)に対し原子比で硼素が98:2になるように硼酸を添加し、さらに原子比が $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Al}+\text{B})=1.05$ に相当する量の3mol/l水酸化リチウム水溶液を添加させた後、噴霧乾燥機により噴霧乾燥を行った。得られた噴霧乾燥品をアルミナ製ポートに入れ管状炉(山田電気製TF-630型)にて窒素流通下450℃で1時間予備焼成後、酸素流通下775℃で15時間焼成し

た。焼成物の化学組成は、 $\text{Li}_{1.04}\text{Ni}_{0.788}\text{Co}_{0.096}\text{Al}_{0.096}\text{B}_{0.020}\text{O}_2$ であった。

【0036】比較例1

Ni:Co:Alのモル比が0.8:0.1:0.1となるように2.0mol/lの硝酸ニッケルと硝酸コバルトと硝酸アルミニウムの混合水溶液を調製し、この混合水溶液と2.0mol/lの水酸化ナトリウム溶液を反応pH9.5となるように同時添加を行い、室温下、滞留時間20分で連続反応をおこなった。得られた反応液を濾過、水洗後、水に懸濁させることにより $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.1}$ の塩基性塩スラリーを得た。このスラリー中の(Ni+Co+Al)に対し原子比が $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Al})=1.05$ に相当する量の3mol/l水酸化リチウム水溶液を前記スラリーに添加させた後、噴霧乾燥機により噴霧乾燥を行った。得られた噴霧乾燥品をアルミナ製ポートに入れ管状炉(山田電気製TF-630型)にて窒素流通下350℃で1時間予備焼成後、酸素流通下725℃で15時間焼成した。焼成物の化学組成は、 $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.803}\text{Co}_{0.100}\text{Al}_{0.097}\text{O}_2$ であった。

【0037】比較例2

比較例1で得られた $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.1}$ の塩基性塩スラリーに、スラリー中の(Ni+Co+Al)に対し原子比で硼素が98:2になるように硼酸を添加し、さらに原子比が $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Al}+\text{B})=1.05$ に相当する量の3mol/l水酸化リチウム水溶液を添加させた後、噴霧乾燥機により噴霧乾燥を行った。得られた噴霧乾燥品をアルミナ製ポートに入れ管状炉(山田電気製TF-630型)にて窒素流通下450℃で1時間予備焼成後、酸素流通下750℃で15時間焼成した。焼成物の化学組成は、 $\text{Li}_{1.04}\text{Ni}_{0.787}\text{Co}_{0.098}\text{Al}_{0.096}\text{B}_{0.019}\text{O}_2$ であった。

【0038】次に本実施例、比較例で得られた噴霧乾燥品のCoの酸化度を表1に示す。Coの3価度は、全Co含量に対する3価のCoの百分率で示し、酸化還元滴定により測定した。試料0.2gを0.25Mの $\text{FeSO}_4-3.6\text{N}$ 硫酸溶液に溶解し、濃磷酸2mlを加えた後、0.1Nの過マンガン酸カリウムで滴定する。同様に空試験を行い、下記式より試料中の全Coに対する3価のCoの割合(%)を求める。式においてfは0.1Nの過マンガン酸カリウム溶液のファクター、 X_0 は空試験滴定量(ml)、Xは滴定量(ml)、mは試料量(g)、AはCoの含量(%)である。
試料中のCoの3価度(%) = $58.93 f (X_0 - X) / mA$

測定においてデータがマイナスを示した場合は、Coの3価度はゼロとして表示した。

【0039】表1に示す結果より、比較例に比較していずれもCoの酸化は抑制されており、特に還元剤を反応に併用するとCoの酸化が完全に抑制されていることが

わかる。

【0040】

【表1】

実施例番号	Coの3価度 (%)
実施例1	6.24
実施例2	6.32
実施例3	0
実施例4	0
実施例5	0
実施例6	4.48
実施例7	4.45
実施例8	0
実施例9	0
実施例10	0
比較例1	58.86
比較例2	53.84

【0041】次に本実施例、比較例で得られた焼成品の充放電試験を行い、初期容量、サイクル特性の評価を行った。正極材料には、上記各実施例で得られたリチウムニッケル複合酸化物を88重量%、導電剤としてアセチレンブラック6.0重量%、結合剤としてテトラフルオロエチレン6.0重量%の混合比で混合し、次いでステンレスメッシュ上に圧縮成形を行い直径18mmのペレットを得た。得られたペレットを200℃で2時間以上乾燥し正極材料とした。

【0042】負極材料には圧延リチウム金属シートをステンレス基盤上に圧着したものを用い、隔膜にはポリプロピレン製多孔質膜（セルガード2502）とグラスファイター紙を用いた。

【0043】電解液には1M LiClO_4 を溶解させたエチレンカーボネート/ジメチルメトキシエタン（1：1）を用い、試験用セル（半解放型セル）の組立から仕上げまでをアルゴン置換したドライボックス中で行った。このリチウム電池を0.4mA/cm²の定電流密度にて、3.0～4.3Vの間で充放電を行った。

【0044】この電池試験の結果、初期放電容量（mAh/g）及び100回目の減衰率（%）は表2に示す通りであった。表2からわかるように、本発明の製造法を用いれば比較例に比較してサイクル特性の改善が図られている。実施例5については、残存還元剤の影響により初期容量が上がらないが、サイクル特性は改善されている。

【0045】

【表2】

実施例番号	電池試験 初期容量 (mAh/g)	100回減衰率
実施例 1	169	6.2
実施例 3	162	4.9
実施例 4	165	1.8
実施例 5	114	0
実施例 6	160	5.4
実施例 7	172	1.7
実施例 8	163	1.9
実施例 9	165	0.6
実施例 10	172	1.7
比較例 1	165	8.3
比較例 2	164	9.8

【0046】

【発明の効果】本発明により、高純度、すなわち完全に各成分が LiNiO_2 固溶し、充放電におけるサイクル特性を改善したリチウムニッケル複合酸化物及びその製造方法並びにリチウム二次電池用正極活物質を提供することができた。さらには、貯蔵安定性（充電時の耐熱構造安定性）をA1及び／又はBの固溶でさらに改善したリチウム二次電池用正極活物質及びその製造方法を提供できた。本発明の製法により、各成分が固溶した塩基性金属塩スラリーを水液下合成する際に、Coの酸化を完

全に抑えるため、非酸化雰囲気及び／又は還元剤を共存させて反応させること、さらには水溶性リチウム化合物あるいは硼素化合物を水媒体中で添加し、噴霧乾燥又は凍結乾燥することにより、Coが酸化を受けていない前駆体を得て、焼成で容易に各成分が LiNiO_2 に完全に固溶したリチウムニッケル複合酸化物を製造する方法を提供できた。又この製法で得られた複合酸化物をリチウム二次電池用正極活物質として用いた二次電池は、従来の LiNiO_2 と比べるとサイクル特性が十分に改善されていて、産業上有用である。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. 6

H01M 10/40

識別記号

FI

H01M 10/40

Z